

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 3

УДК 541.64:678-13

### СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА С ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛОМ

Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Л. Е. Фрумин,  
А. И. Кирилин

Сополимеры моно- и диолефинов широко используют в качестве полимерных матриц для последующего синтеза ионообменных смол. Структурирующим агентом наиболее часто служит дивинилбензол (ДВБ). Процесс сополимеризации стирола с ДВБ широко исследуется, однако трудность выделения его индивидуальных изомеров определяет использование промышленностью технического продукта, представляющего собой многокомпонентную смесь с содержанием ДВБ 30—50 %.

В данной работе описан синтез и свойства сополимеров стирола с диизопропенилбензолом (ДПБ), который легко получить в чистом виде [1, 2].

#### Экспериментальная часть

**Исходные продукты.** Стирол (ГОСТ 10003-62) очищали по методике [3]. Диизопропенилбензол\* (ДПБ) отмывали от щелочи водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, сушили и перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 72—73° 3 мл. Состав ДПБ, определенный хроматографически с помощью хроматографа ХТ-63 ИК, был следующим: *η*-ДПБ—68, *n*-ДПБ—31,4, изопропенилбензола — 0,5, другие примеси — 0,1%.

Четыреххлористый углерод марки ч.д.а. (ГОСТ 5827-51) очистке не подвергали.

Полифениленэтил (ПФЭ) получали, как описано в [4, 5]; он имел  $M = 3500$  (вискозиметрически).

Перекись бензоила (ПБ) переосаждали из ацетона водой и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Поливиниловый спирт (ПВС) — марки ПВС-5 (ГОСТ 10779-64). Остальные вещества применяли марки ч. и ч.д.а. и дальнейшей очистке не подвергали.

**Сополимеризация.** Сополимеры стирола с ДПБ получали сuspензионным методом в среде 0,1%-ного раствора ПВС. В пробирку для супензионной полимеризации наливали 75 мл эмульгатора и при перемешивании на холода добавляли 25 мл реакционной смеси, состоящей из стирола, ДПБ и ПБ. Температуру водяной бани повышали до 80° и выдерживали 6 час., после чего охлаждали и отделяли образовавшиеся гранулы.

Телогенированные сополимеры получали таким же образом. Реакционную смесь, состоящую из стирола, ДПБ, ПБ и СС<sub>4</sub>, помещали в пробирку и при перемешивании повышали температуру до 65°. При этой температуре реакционную смесь выдерживали 4 часа, затем температуру бани повышали до 75° и выдерживали 2 часа. Наконец, температуру водяной бани повышали до 95° и после 1 часа выдержки содержимое пробирки охлаждали до комнатной температуры.

Для получения привитых сополимеров смесь, состоящую из стирола, ДПБ, ПФЭ и ПБ помещали в пробирку для сополимеризации, содержащую 0,1%-ный раствор ПВС. Температуру повышали до 85° и выдерживали 40 мин., затем реакционную массу быстро охлаждали до 75° и при этой температуре вели процесс 7 час.

Блочную сополимеризацию проводили в ампулах, куда помещали смесь стирола с ДПБ в мольном отношении 1 : 0,1. В качестве инициатора добавляли 4 вес.% ПБ. Содержимое ампул замораживали, ампулы эвакуировали и запаивали. Подготовленные таким образом ампулы терmostатировали при 80° необходимое время, обра- зовавшийся полимер осаждали 10-кратным количеством изопропилового спирта,

\* Авторы выражают благодарность В. А. Беляеву за предоставление мономера.

содержащего 1% гидрохинона. Осадок отделяли и экстрагировали 2 часа бензолом в аппарате Сокслета для удаления растворимых продуктов. Выделенный сополимер сушили в вакууме до постоянного веса.

ДПБ в приведенных условиях не образует гомополимера, что подтверждено нагреванием его в течение 24 час. при 80° с 4 вес. % ПБ.

ИК-спектры были сняты на ИК-спектрометре Хильгер-Н-800 с призмой из NaCl. Спектры снимали в пленке после набухания в  $\text{CHCl}_3$ .

Набухание сополимеров изучали в приборе Догадкина [6], для чего на пористую перегородку, впаянную в нижнюю часть резервуара, помещали предварительно экстрагированный бензолом сополимер с размером гранул 0.5–1,0 м.м.

Константы скорости набухания ( $k$ ,  $\text{мин}^{-1}$ ) определяли по формуле

$$k = \frac{2,303}{\tau_i} \lg \frac{V_m}{V_m - V_i},$$

где  $\tau_i$  — продолжительность набухания, мин.,  $V_m$  — максимальное количество бензола, поглощенного сополимером при набухании, мл;  $V_i$  — количество бензола, поглощенное сополимером к моменту времени  $\tau_i$ , мл.

Из данных эксперимента в координатах  $\tau - \lg \frac{V_m}{V_m - V_i}$  строили прямые, тангенс угла наклона которых после умножения на 2,303 дает значение  $k$ .

### Обсуждение результатов

В процессе сополимеризации, наряду с сополимером всегда образуются и гомополимеры. Поскольку ДПБ не полимеризуется в приведенных условиях, то в продуктах реакции могут содержаться только сополимер стирола с ДПБ, полистирол и не вступившие в реакцию мономеры. Поли-

стирол так же, как и исходные мономеры, легко растворим в бензоле, поэтому их легко удаляли экстракцией, выделяя чистый сополимер. На рис. 1 представлена зависимость выхода полимеров от продолжительности реакции. Из рисунка видно, что за 6 час. наблюдается почти полное превращение мономеров в полимер, причем сополимера образуется всего лишь 90%.

Нами была предпринята попытка изучить методом ИК-спектроскопии характер совместной полимеризации стирола и ДПБ в блоке (рис. 2).

Сравнивая спектры ДПБ (рис. 2, а) с каноническим спектром полистирола [7], можно установить, что полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями C=C-связи в ДПБ ( $1640 \text{ см}^{-1}$ ), не перекрываются полосами поглощения полистирола, который имеет ближайшие характерные пики в областях  $1603$  и  $1802 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, по изменению интенсивности

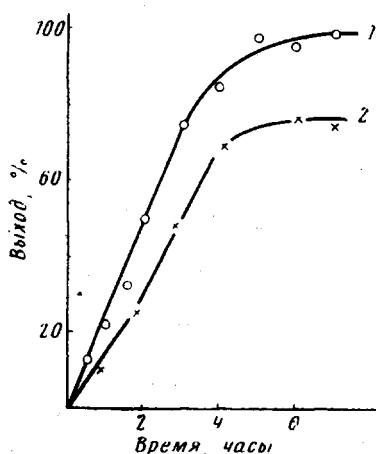


Рис. 1. Зависимость общего выхода полимеров (1) и выхода сополимера (2) от продолжительности полимеризации

полосы  $1640 \text{ см}^{-1}$  можно судить о полноте прохождения процесса сополимеризации.

Из рис. 2, б видно, что полосы поглощения C=C-связей в алифатической цепи ДПБ, по которым идет сополимеризация, достаточно интенсивны, а полосы, обусловленные валентными колебаниями C=C-связи скелета бензольного кольца ДПБ налагаются на аналогичные полосы поглощения бензольного кольца стирола ( $1603 \text{ см}^{-1}$ ). Следовательно, можно предположить, что интенсивность этой полосы будет оставаться постоянной по мере прохождения сополимеризации, а интенсивность полосы поглощения в области  $1640 \text{ см}^{-1}$  будет уменьшаться, как это наблюдается на рис. 2, в—д. На рис. 2, д характерная полоса ДПБ исчезает почти полностью, что свидетельствует о практически полном (в пределах чувствительности метода) расходовании двойных связей ДПБ. Однако, как следует из рис. 1, процесс

полимеризации еще продолжается, что, очевидно, объясняется дальнейшим ростом полистирольных цепей.

В работе [8] было показано, что в продукте сополимеризации стирола с ДВБ не все двойные связи ДВБ реализуются полностью, а часть их остается в образовавшемся сополимере. В данном случае, как видно из ИК-спектров, при низком содержании ДПБ в исходной смеси мономеров (до 10 вес. %), двойные связи его реагируют практически полностью, образуя редкие, но весьма жесткие узлы полимерной сетки.

Важной характеристикой синтезированных сополимеров является их набухаемость в органических растворителях. На рис. 3 приведены зависимости максимального поглощения бензола сополимерами. Изучение этой зависимости показывает, что набухаемость как обычных, так и телогенированных и привитых сополимеров падает по мере увеличения содержания ДПБ в исходной смеси мономеров. Однако введение спивающего агента в количестве



Рис. 2. ИК-спектры:

а — диизопропенилбензол, б — исходная смесь стирол + ДИБ, в — д — сополимеры, выделенные через 90, 120 и 240 мин. реакции соответственно

>10—12 вес. % приводит к некоторому росту набухаемости. Последнее, очевидно, связано с тем, что полимеризация протекает в избытке малоактивного в сополимеризации ДПБ, как в растворителе. В таком случае даль-

#### Константы скорости набухания сополимеров

Содержание ДПБ в исходной смеси, вес. %	Константы скорости набухания ( $\text{мин}^{-1}$ ) при содержании в исходной смеси, вес. %							
	CCl <sub>4</sub>					ПФЭ		
	0	10	20	30	40	5	10	15
2	0,361	—	—	—	—	—	—	—
4	0,436	0,568	0,500	0,375	—	0,524	0,512	0,436
6	0,514	0,468	0,406	0,358	0,324	0,728	0,587	0,370
8	0,609	0,407	0,311	0,274	0,206	0,603	0,596	0,590
12	0,598	0,371	0,355	0,298	0,366	0,601	0,581	0,593

нейшее разбавление системы должно приводить к еще большей разрыхленности получаемого сополимера. Это и видно из кривой 2 рис. 3. Поглощение бензола телогенированным сополимером при содержании ДПБ в исходной смеси более 8% резко возрастает и достигает 4,5 мл/г при 20 вес. % ДПБ.

Скорость набухания сополимеров в растворителе связана с по-

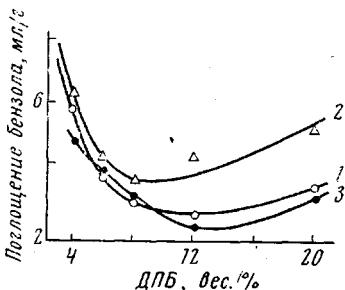


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость максимального поглощения бензола сополимерами от содержания ДПБ в исходной смеси мономеров:  
1 — сополимер стирола с ДПБ, 2 и 3 — то же, полученный в присутствии 10%  $\text{CCl}_4$  и 10% ПФЭ соответственно

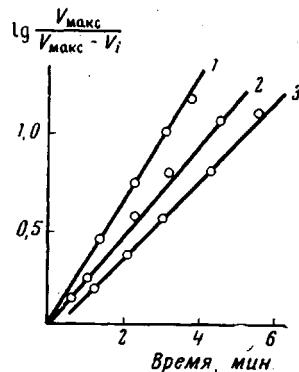


Рис. 4

Рис. 4. Определение констант скорости набухания:  
1 — сополимер с 6 вес. % ДПБ, полученный в присутствии 5 вес. % ПФЭ; 2 — сополимер стирола с 6 вес. % ДПБ, 3 — то же, полученный в присутствии 10 вес. %  $\text{CCl}_4$ .

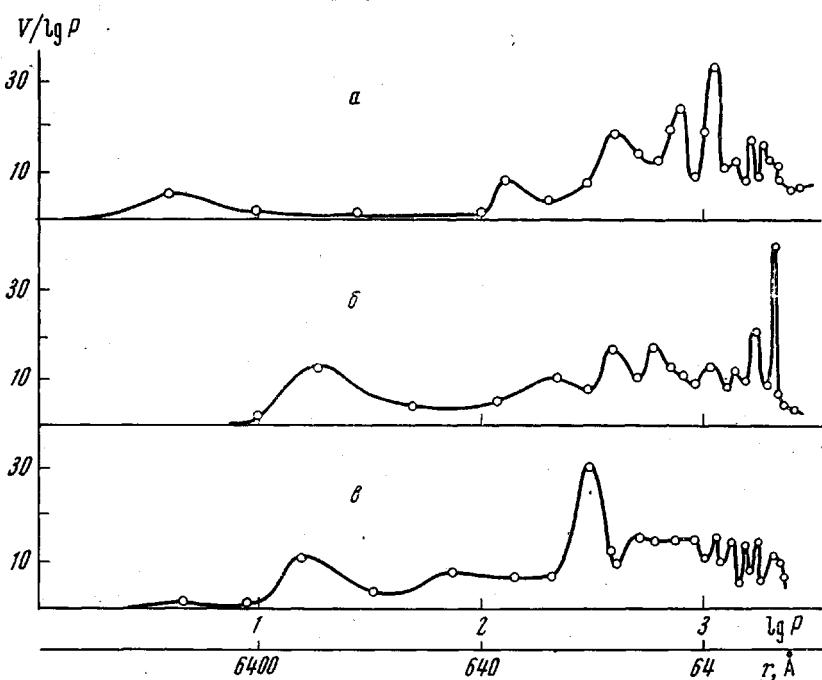


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам:  
а — сополимер стирола с 12 вес. % ДПБ, б — телогенированный сополимер (10%  $\text{CCl}_4$ ), в — привитый сополимер (10% ПФЭ)

движностью полимерных цепей и с доступностью их для растворителя. Из рис. 4 видно, что наибольшей скоростью набухания обладают привитые сополимеры; медленнее набухают телогенированные сополимеры.

Телогенированные сополимеры обладают большой степенью микропористости [7]; привитые сополимеры, напротив, имеют большую степень макропористости, которая определяется наличием крупных пор — каналов в полимерной матрице [9, 10]. В макропористом сополимере, очевидно, доступность полимерных цепей для растворителя облегчена, чего нельзя сказать о микропористом сополимере.

Константы скорости набухания, определенные по данным рис. 4, приведены в таблице. Из таблицы видно, что наибольшей скоростью набухания обладает привитый сополимер с 5% ПФЭ.

Пористость некоторых синтезированных сополимеров изучали методом ртутной порометрии (рис. 5). Сополимер стирола, содержащий 12 вес.% ДПБ, имеет удельный объем пор ( $V_{уд}$ )  $0,0669 \text{ см}^3/\text{г}$ ; удельную поверхность ( $S_{уд}$ )  $33,1 \text{ м}^2/\text{г}$  и средний эквивалентный радиус пор ( $\bar{r}_{cp}$ )  $40 \text{ \AA}$ .

Телогенированный сополимер, полученный в присутствии 10%  $\text{CCl}_4$  и структурированный 12 вес.% ДПБ, имеет следующие характеристики:  $V_{уд} = 0,0527 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $S_{уд} = 26,5 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $\bar{r}_{cp} = 39,8 \text{ \AA}$ . Привитый сополимер (10% ПФЭ, 12% ДПБ) имеет соответственно  $V_{уд} = 0,0608 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $S_{уд} = 25,6 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $\bar{r}_{cp} = 47,3 \text{ \AA}$ .

Сравнивая порограммы, можно установить, что обычный сополимер имеет весьма равномерное распределение пор по размерам. Телогенированный сополимер имеет большой пик в области мелких пор. Хотя средние эквивалентные радиусы пор для этих сополимеров практически равны, это, однако, не свидетельствует об их одинаковой пористости, поскольку  $\bar{r}_{cp}$  — величина среднестатистическая.

Привитый сополимер имеет более крупные поры, о чем свидетельствует большой пик в области  $400\text{--}600 \text{ \AA}$ . Пики в области  $6000 \text{ \AA}$  и выше следует отнести к трещинам и другим механическим изъянам гранульного сополимера.

Все сополимеры, структурированные ДПБ, обладают весьма большой удельной поверхностью —  $30\text{--}50 \text{ м}^2/\text{г}$ , причем, наибольшая  $S_{уд}$  у телогенированного сополимера, что связано с его высокой разрыхленностью, естественно приводящей к образованию развитой внутренней поверхности.

## Выводы

1. Синтезированы сополимеры стирола с дизопропенилбензолом (ДПБ), а также сополимеры, полученные в присутствии четыреххлористого углерода и полифениленэтила.

2. Методом ИК-спектроскопии показано, что при малом содержании ДПБ в исходной смеси мономеров двойные связи его реализуются полностью.

3. Методом ртутной порометрии изучена пористость сополимеров. Показано, что наибольшей макропористостью обладают привитые сополимеры. Сополимеры с большей степенью макропористости имеют наибольшую скорость набухания.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
1 X 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Митин, Ж. общ. химии, 28, 3302, 1968.
2. Англ. пат. 846616, 1960; РЖХим, 9Л143, 1961.
3. Е. Бладт, Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 155; 1953, стр. 174.
4. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевников, Докл. АН СССР, 56, 196, 1947.
5. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Докл. АН СССР, 70, 6259, 1950.
6. Н. Н. Цурupa, Практикум по коллоидной химии, изд-во «Высшая школа», 1963, стр. 139.
7. К. Наканиси, ИК-спектры и строение органических веществ, изд-во «Химия», 1965.
8. К. А. Кип, R. Kunin, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2689, 1968.

9. Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин, Ионный обмен, изд-во «Наука», 1969.
10. А. С. Тевлина, Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер, Л. Е. Фрумин, Пласт. массы, 1969, № 4, 8.

---

## COPOLYMERS OF STYRENE WITH DIISOPROPENYLBENZENE

G. S. Kolesnikov, A. S. Tevlina, L. E. Frumlin, A. I. Kirilin

### Summary

Copolymers of styrene with diisopropenylbenzene as well as copolymers, obtained in the presence of Carbon Tetrachloride and Polyphenylenethyl were synthesized. I.R.-spectroscopy showed that small quantities of diisopropenylbenzene in the initial mixture of monomers bring about the addition to its double bonds. It was shown by Mercury porometry that graft copolymers have the largest porosity. Copolymers with larger degrees of porosity have higher rates of swelling.